

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-036132

(43)Date of publication of application : 19.03.1977

---

(51)Int.Cl.

C09D 3/58  
C08G 59/14  
// C09D 5/00

---

(21)Application number : 50-112467

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1975

(72)Inventor : EBISAWA KATSUO

MATSUDAIRA OSAMU

---

## (54) PROCESS FOR PREPARING COATING COMPOSITIONS WHICH CAN BE DILUTED WITH WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: A process for preparing a coating composition which can be diluted with water and give coating films with improved curability, resistance to water and corrosion, by polycondensing an epoxy ester resin and an amino resin and by neutralizing the polycondensate.

DERWENT-ACC-NO: 1977-31576Y

DERWENT-WEEK: 197718

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water dilutable coating compsns. prep'd. from epoxy ester resi nand e.g. etherified melamine resin or amino resin

INVENTOR: EBISAWA K; MATSUDAIRA O

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB]

PRIORITY-DATA: 1975JP-112467 (September 16, 1975)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 52036132 A</u>	March 19, 1977	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 52036132A 1975	N/A	1975JP-112467	September 16,

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C08G59/00	20060101
CIPS	C08G59/14	20060101
CIPS	C08G59/17	20060101
CIPS	C09D163/00	20060101
CIPS	C09D5/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52036132 A

BASIC-ABSTRACT:

New coating compsns. permitting dilution with water and providing paint film of excellent curing property, water resistance, corrosion resistance, etc. is prep'd. from (A) epoxy ester resins having acid values of 20-100 formed by allowing bisphenol type epoxy resins having epoxy equis. of 450-2050 (average mol. wt.: 900-3000) to react with drying and/or non-drying fatty acids and polyvalent carboxylic acids, and (B) melamine etherified with butanol, benzoguanamine, triazine compounds, amino resins obtd. by (co)condensn. of urea or dicyandiamide and formaldehyde.

The compsns. are prep'd. by cocondensing 90-40 wt. pts. of (A) and 10 to 60 wt. pts. of (B) in water-soluble organic solvent with heat and neutralising the condensates with basic matters such as hydroxides of alkali metals such as sodium hydroxide, ammonia and amines.

TITLE-TERMS: WATER DILUTE COATING COMPOSITION PREPARATION EPOXY ESTER NAND ETHERIFICATION MELAMINE RESIN AMINO

DERWENT-CLASS: A82 G02

CPI-CODES: A10-E07; A10-E08C; A12-B01J; A12-B01L; G02-A02F; G02-A02G;



4,000円

特許

願(10)後記号なし

昭和 50年 9月 16日 昭和

特許庁長官殿

発明の名称

水希釈可能な被覆組成物の製造法

発明者

茨城県立市東町4丁目13番1号  
日立化成工業株式会社 山崎工場内

氏名 海老沢 勝男 (ほか1名)

特許出願人

160

住所 東京都新宿区西新宿1丁目1番1号

名称 (445) 日立化成工業株式会社  
代表者 高木 正

代理人

160

住所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
日立化成工業株式会社内  
電話 東京 346-3111 (大代)

正名 (7155) 井理士 若林 邦彦

添附書類の目録

(1) 明細書 1通 (2) 特許請求本 1通  
(3) 表紙状 1通 (4) 特許請求本 1通

5u 112467

## 明細書

## 1. 発明の名称

水希釈可能な被覆組成物の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(A) ビスフェノールタイプでエポキシ当量が450～2,050（平均分子量900～3,000）のエポキシ樹脂を乾性または／および不乾性脂肪酸および多価カルボン酸と反応して得られる酸価20～100のエポキシエステル樹脂90～40重量部および

(B) ブタノールでエーテル化されたメラミン、ベンゾグアナミン、トリアジン系化合物、尿素またはジシアソジアミドとホルムアルデヒドとの縮合または共縮合反応で得たアミノ樹脂10～60重量部を水と相溶性のある有機溶剤の存在下、加熱して共縮合させ、ついでアンモニアあるいはアミン類、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの塩基性物質を用いて中和することを特徴とする

## ⑯ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 52-36132

⑬公開日 昭52.(1977) 3.19

⑫特願昭 50-112467

⑭出願日 昭50.(1975) 9.16

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

6737 48

7333 48

6714 47

⑮日本分類

24031B1/3

24031C01

26141K0

⑯Int.CI2

COPD S/F8

COPG F9/1411

COPD H/00

る水希釈可能な被覆用組成物の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化性、耐水性、耐蝕性などのすぐれた塗膜を与える新規な水希釈可能な被覆組成物の製造法に関する。水溶性塗料は従来から電着塗料などに代表される。いわゆるプライマ塗料が主体であり、とくに火災防止、塗装の合理化の観点から実用化されてきたが、最近はこれに加えて溶剤公害対策（光化学スモッグに關する予想される芳香族炭化水素の排除）が重視されるようになり、水溶性塗料の技術的見直しによる用途拡大（淡色化、トップコートへの応用）が強く要求されるにいたつた。

従来の水溶性樹脂、たとえば主剤として用いられるアルキド樹脂、またはアクリル樹脂またはエポキシ樹脂などと硬化剤である部分的にメチロールおよびメチルエーテル化されたメラミン樹脂、またはヘキサメトキシメチルメラミンとの組み合せではメチル化メラミン樹脂の本質的な問題から塗膜のハジキが生じ易く、一方

では加橋反応がある程度進行しても残存するメチル基が親水性のため、耐水性など水に関与する性能低下が大きい。本発明はかかる欠点を本質的に改善するためになされたもので、上記エポキシエステル樹脂の合成時、または合成完了後、従来有機溶剤形として用いられているブチル化アミノ樹脂を共縮合させ、ついでアンモニアまたはアミン類、水酸化ナトリウムなどの塩基性物質で中和することにより、塗膜形成能、硬化性、耐水性および耐蝕性のすぐれた水溶性被覆組成物を提供するものである。

すなわち、本発明は、

- (A) ピスフェノールタイプでエポキシ当量が  
450～2,050（平均分子量900～  
3,000）のエポキシ樹脂を乾性または、お  
よび不乾性脂肪酸および多価カルボン酸と反  
応して得られる酸価20～100のエポキシ  
エステル樹脂90～40重量部、  
および
- (B) ブタノールでエーテル化されたメラミン、

ベンゾグアナミン、トリアジン系化合物、尿  
素またはジシアジアミドとホルムアルデヒ  
ドとの縮合または共縮合反応で得たアミノ樹  
脂10～60重量部を水と相溶性のある有機  
溶剤の存在下加熱して共縮合させ、ついでア  
ンモニアあるいはアミン類、水酸化ナトリウ  
ムなどのアルカリ金属の水酸化物などの塩基  
性物質を用いて中和することを特徴とする水  
希釈可能な被覆用組成物の製造法に関する。

本発明に用いるエポキシエステル樹脂はビ  
スフェノールタイプでエポキシ当量が450  
～2,050（平均分子量900～3,000）  
を用い、ヤン油、トール油、ヒマシ油、脱水  
ヒマシ油などの脂肪酸および無水フタル酸、  
イソフタル酸、マレイン酸などと付加縮合反  
応を行ない酸価20～100にしたものであ  
る。この反応は有機溶剤中でおこなわれるが  
アルキルセロソルブ等の水と相溶性のある有  
機溶剤が好ましい。

酸価が20未満ならば水に溶けにくく、

100を越える場合には残存カルボキシル基  
の影響で塗膜性能が低下し好ましくない。

本発明においてこのようなエポキシエステ  
ル樹脂に対して共縮合するブチル化アミノ樹  
脂はブタノールでエーテル化されたメラミン、  
ベンゾグアナミン、トリアジン系化合物、尿素、  
ジシアジアミドとホルムアルデヒドとの縮  
合または共縮合または共縮合反応で得られる  
もので、メラミン、~~ベンゾグアナミン~~、<sup>トリアジン系化合物</sup>、  
対するホルムアルデヒドおよびブタノールの  
配合モル数はとくに制限されないが、それ  
ぞれのアミノ基1モルに対してホルムアルデヒ  
ド1～3モル、ブタノール1～4モルが望ま  
しい。エポキシエステル樹脂とブチル化メラ  
ミン樹脂の共縮合比は90～40重量部：  
10～60重量部が好ましい。ブチル化ミラ  
ミン樹脂が10重量部未満の場合は架橋密度  
が小さく硬化が十分でない。一方、60重量  
部以上の場合には硬化性はよいが、メラミン  
樹脂単独の硬化などが生じ物性の低下が大き

く好ましくない。

また本発明によるエポキシエステル樹脂と  
ブチル化メラミン樹脂の共縮合反応は水と相  
溶性のある有機溶剤の存在下、80～150  
℃で行なわれ、好ましくは100～120℃  
で所定の縮合度まで続ける。通常、120℃  
であれば2～4時間で十分である。

こうして得た共縮合体中のカルボキシル基  
をアンモニアあるいは、トリエチルアミン、  
モノエタトルアミン、ジエタノールアミン、  
トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタ  
ノールなどのアミン類あるいは水酸化カリウ  
ム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の  
水酸化物などの塩基性物質を用いて中和する  
ことにより水希釈可能な被覆用組成物を得る  
ことができる。

この後、適当な固形分に~~防~~するため水お  
よび必要に応じ、水と相溶のある有機溶剤を  
添加し、水希釈される。

このように、本発明により製造される被覆

用組成物は、水に相溶性のある有機溶剤および樹脂成分よりなるが、水により希釈可能であり、水により希釈して、有機溶剤量を減少させて使用することができる。水の使用量は、樹脂成分および有機溶剤により適宜決定される。

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1.

かきませ機、還流冷却器、温度計、不活性ガス導入管を備えたプラスコへエピコート 1004 (シェル化学、ビスフェノール形エポキシ樹脂 エポキシ当量 870～1025、平均分子量、約 1400) 600 重量部、ヤシ油脂肪酸、400 重量部および少量の炭酸ナトリウムを加えて 200℃で酸価 1.0 以下に反応させ、ついで無水フタル酸 150 重量部を加えて 150℃で酸価 6.0 で反応を終了させた。これをブチルセロソルブ約 600 重量部で溶解し、固形分 6.5 % の粘稠なエポキシエステル樹脂を得た。

この樹脂 70 重量部に対して通常の有機溶剤

希釈形のブチル化メラミン樹脂 (メラミン 1 モルに対してホルムアルデヒド 6 モルおよびブタノール 10 モルを pH 5.5 で 95～100℃で 3 時間反応し、さらに過剰のブタノールを脱溶剤し固形分 6.5 % に調整したもの)

30 重量部を加えて 120℃で 3 時間反応させ、さらにジメチルアミドエタノールで pH 8.5～9.0 に中和して被覆用組成物を製造した。~~を付す~~ こののち、固形分 4.0 %、有機溶剤量 3.0 % になるように、ブチルセロソルブおよび水を添加し、試験に供した。

この結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1.

実施例 1 と同じエポキシエステル樹脂 70 重量部に対してメチル化メラミン樹脂 (ヘキサメチロールメラミンのテトラ～ペンタメチルエーテル化物をブチルセロソルブで固形分 6.5 % に調整したもの) 30 重量部を加えて以下実施例 2 と同法により水溶性エポキシエステル～メチル化メラミン共縮合樹脂を得た。

さらに実施例 1 に準じてブチルセロソルブおよび水を添加し、試験に供した。  
この結果を表 1 に示す。

表 1. 塗膜試験結果

	実施例 1	比較例 1
外観 (塗面状態)	良	ハジキ 発生
光沢	○	○
エンビツ硬さ	H	B
折り曲げ (3φ)	◎	◎
耐沸水性 (60 分間)	◎	△
耐ソルトスプレー性 (200 時間)	◎	○
赤マジック汚染性 (30℃、24 時間)	×	×
耐溶剤性 (キシロールラビング 100 回)	◎	◎

(注1) 塗膜作製条件：実施例および比較例のク

リア塗料を 0.8 mm 厚さの  
ポンデライト #144 処

理鋼板に 2.0～2.5 μ 塗布後、150℃で 30 分間焼付けた。

(注2) 塗膜性能の判定：◎ > ○ > △ > × の順に悪い。

表より明らかなように実施例 1 に示したブチル化アミノ樹脂で共縮合した塗料は通常用いられている水溶性メチル化メラミン樹脂を用いた比較例 1 に比べてハジキの発生がないと共に一般に硬化性、耐水性、耐蝕性などがすぐれている他塗装作業性で重量を塗膜形成能にもすぐれている。

本発明により製造される被覆用組成物は、水により希釈されて使用されるが、これにより有機溶剤の使用量を減少させることができ、衛生環境上および公害防止上有用であるとともに、使用するアミノ樹脂をブチルエーテル化アミノ樹脂に限定することにより、塗膜にハジキ発生のない、また、耐水性、耐蝕性のすぐれた塗膜を得ることができる。

本発明により製造される被覆用組成物はエナメルまたはクリアの形で一般金属塗装用としてプライマーおよびトップコートに応用可能である。

さらに、添加剤として塩基性でないチタン白等の顔料、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の充填剤を添加することができる。

代理人弁理士 若林邦彦

前記以外の発明者

住所 茨城県日立市東町4丁目13番1号  
ヒタチ ンヒガシチヨウ  
セイコウザカ  
ヤマザキヨウジヨウナイ  
日立化成工業株式会社 山崎工場内

氏名 松平修  
マツ ヒラ オサム